

文章编号: 1006-9941(2018)04-0339-07

## 超重力场下活性炭吸附间苯二酚废水

郭芳<sup>1,2</sup>, 刘有智<sup>1,2</sup>, 郭强<sup>1,2</sup>

(1. 中北大学山西省超重力化工工程技术研究中心, 山西太原 030051; 2. 超重力化工过程山西省重点实验室, 山西太原 030051)

**摘要:** 为了解决传统吸附设备存在设备体积庞大, 吸附速率较小等问题, 采用旋转填料床(RPB)为吸附设备, 活性炭为吸附剂处理模拟含间苯二酚废水, 考察了超重力因子、液体流量、温度、pH值和初始间苯二酚浓度对间苯二酚去除率的影响, 测定了吸附等温平衡线及动力学数据, 并在适宜操作条件下与固定床和磁力搅拌器的间苯二酚去除率进行了对比。结果表明: 吸附平衡关系主要服从 Freundlich 模型, 吸附热为  $14.65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。得到的吸附间苯二酚的适宜操作条件为: 液体流量为  $50 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ , 超重力因子为 41.30, pH 值为 5, 温度为  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , 废水初始浓度为  $900 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 吸附时间为 2 h。在此条件下, 间苯二酚去除率达到 96.86%, 较相同操作条件下的固定床和磁力搅拌器而言, 去除率分别提高了约 20% 和 14%。吸附过程主要符合准二级动力学方程, 相同操作条件下, 超重力吸附法的吸附速率常数为  $2.576 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ , 是传统固定床吸附法与磁力搅拌器吸附法的 1.626 倍和 1.413 倍。

**关键词:** 超重力; 吸附; 间苯二酚; 吸附速率常数

中图分类号: TJ55; TQ424.1

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.04.009

### 1 引言

火炸药合成、石油、化工、造纸、塑料、医药等行业的含酚废水降解过程中会产生间苯二酚<sup>[1]</sup>。间苯二酚属于内分泌干扰物, 会造成生殖畸形, 发育异常<sup>[2]</sup>。目前间苯二酚废水的处理方法主要有超声降解法<sup>[3]</sup>、光催化法<sup>[2]</sup>、生物接触氧化法<sup>[4]</sup>和吸附法<sup>[5-7]</sup>等, 其中, 吸附法因工艺成熟, 不带入新的污染物和能耗低等特点, 已广泛用于水质净化和废水处理<sup>[8]</sup>。但传统的吸附工艺中, 吸附设备如接触式过滤吸附装置, 固定床, 流化床等, 都存在设备体积庞大, 吸附速率较小, 床层利用率较低等问题<sup>[9]</sup>。近年来, 超重力旋转填料床(RPB)因设备体积小, 投资和操作费用低, 传质效果好等优势而受到关注。2000年 Lin 等<sup>[9]</sup>研究了超重力场下颗粒活性炭对碱性黄色染料的吸附, 发现超重力场的存在促进了吸附传质。2004年 Lin 和 Chen 等<sup>[10]</sup>分别采用活性炭和锯屑为吸附剂, 对比研究了超重力场中乳化十二烷的吸附, 发现超重力可以强化传

质, 增大吸附速率。2012年 Chang 等<sup>[11]</sup>采用活性炭为吸附剂, 研究了超重力场下转速, 流量和初始浓度对灭多威吸附动力学的影响, 发现 RPB 能提供更多的活性位点, 促进扩散过程和内部传质。2016年 Kundu 等<sup>[12]</sup>研究了超重力场下活性炭对直接红 23 的吸附, 并与恒温水浴振荡器就活性炭的吸附特性进行了对比。结果表明, 转速和流量是 RPB 中影响直接红 23 去除的重要参数, 且在相同条件吸附 5 h 后, RPB 和振荡器中染料去除率分别为 93% 和 55%。以上研究大多集中于操作参数的选取, 并没有对超重力场下的吸附热力学进行研究, 且对吸附平衡和动力学研究也不太全面。

为此, 本研究以有机废水处理中常用的活性炭为吸附剂, RPB 为吸附设备, 自制间苯二酚溶液模拟间苯二酚废水。采用单因素法考察了超重力因子、液体流量、温度、pH 等对间苯二酚去除率的影响, 确定最佳条件, 通过模型拟合研究了超重力场下活性炭吸附间苯二酚的吸附平衡和吸附动力学及热力学性质。

### 2 实验部分

#### 2.1 试剂与仪器

间苯二酚, 分析纯, 天津市兴复科技发展有限公司; 活性炭, 工业纯, 柱状, 长度 2~8 mm, 平均直径

收稿日期: 2017-06-08; 修回日期: 2017-10-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(21376229)

作者简介: 郭芳(1992-), 女, 硕士研究生, 主要从事超重力吸附法在火炸药废水处理方面的应用研究。e-mail: 2271970276@qq.com

通信联系人: 刘有智(1958-), 男, 教授, 主要从事超重力场中多相流传质与化学反应研究。e-mail: lyzzhongxin@126.com

3 mm, 比表面积  $671.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 平均孔径  $0.5240 \text{ nm}$ , 山西新华化工厂; 超纯水为实验室自制; 氢氧化钠, 分析纯, 天津市大陆化学试剂厂; 盐酸, 分析纯, 洛阳市化学试剂厂。

pH 酸度计(上海先导科技 PHS-3C 型)、自动气体吸附仪(美国康塔)、高效液相色谱仪(美国戴安科技 Ultimate 3000 型)。

## 2.2 实验装置及工艺流程

自制 RPB 尺寸为: 转子内径、外径、高度分别为 30, 65, 40 mm。实验流程如图 1 所示: 废水槽 4 内配制好的间苯二酚溶液, 经缠绕在废水槽 4 表面的加热带 5 加热, 达到指定温度(30, 40, 50 °C)后, 溶液由液泵 7 经液体流量计 8 进入装填量为 100 g 左右的 RPB 1 中, 通过旋转填料床的转子中心的液体分布器, 将其均匀地喷到填料环内侧, 同时在超重力的作用下被剪切成极细的液丝、液膜, 沿径向由内向外运动, 与填料接触进行吸附传质, 完成吸附传质的废水经出液口 3 排出, 进入废水槽 4 中, 废水槽 4 中的液体再次进入 1 中进行循环处理。

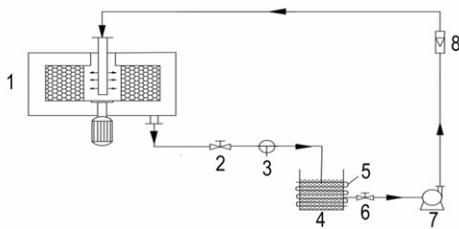


图 1 RPB 中活性炭吸附间苯二酚的实验流程图

1—RPB, 2, 6—阀门, 3—出液口, 4—废水槽, 5—加热带, 7—液泵, 8—液体流量计

Fig.1 Experiment progress flow of adsorption of resorcinol on activated carbon in RPB

1—rotating packed bed, 2, 6—valves, 3—outlet, 4—waste water tank, 5—heating zone, 7—liquid pump, 8—fluid flow meter

## 2.3 实验分析方法

**活性炭预处理:** 为了除去吸附剂活性炭表面的灰分及杂质, 对其进行预处理: 将活性炭煮沸 40 min, 超纯水多次冲洗后置于鼓风干燥箱, 于  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  下干燥 12 h, 然后储存在干燥器中, 待用。采用自动气体吸附仪测定活性炭的比表面积。

**间苯二酚浓度测定:** 采用高效液相色谱仪测定间苯二酚浓度。测定条件如下: C18 反相柱 ( $250 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm}$ ,  $5 \text{ }\mu\text{m}$ ), 检测波长为  $277 \text{ nm}$ , 流动相为甲醇/

水 = 60/40, 进样量为  $20 \text{ }\mu\text{L}$ , 温度为  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , 流速为  $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

采用公式(1)和公式(2)分别计算间苯二酚去除率及平衡吸附量<sup>[13]</sup>:

$$\eta = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{W} \quad (2)$$

式中,  $C_0$  是间苯二酚的初始浓度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $C_e$  是间苯二酚的平衡浓度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $V$  是溶液的体积, L;  $q_e$  是平衡吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $W$  是活性炭的质量, g。

## 3 结果与讨论

### 3.1 液体流量对间苯二酚去除率的影响

固定超重力因子为 41.30, 间苯二酚废水初始浓度为  $900 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH 为 5, 温度为  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , 研究了液体流量对间苯二酚去除率的影响, 结果见图 2。由图 2 可知, 间苯二酚去除率随着液体流量的增大而增大, 当液体流量从  $30 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$  增大到  $50 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ , 间苯二酚的去除率从 88.48% 增大到 93.38%。分析其原因可能为: 增大液体流量, 活性炭润湿程度增加, Munjal 等<sup>[13]</sup>曾指出润湿程度与传质有效面积成正比。所以增大液体流量, 单位体积内的液滴数目增多, 吸附质更易到达吸附剂表面, 固液接触面积增大, 促进了吸附传质过程。因此, 选择  $50 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$  为最优的液体流量。

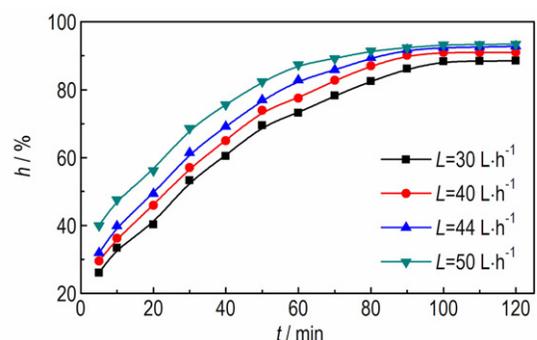


图 2 液体流量对间苯二酚去除率的影响

Fig.2 Effect of liquid flow on the removal efficiency of resorcinol

### 3.2 超重力因子对间苯二酚去除率的影响

固定液体流量为  $50 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ , 间苯二酚废水初始浓度为  $900 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH 为 5, 温度为  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , 研究了超重力因子( $\beta$ )对间苯二酚去除率的影响见图 3。由图 3 可知, 间苯二酚的去除率随着超重力因子的增大

而增大。分析其原因可能为：一方面，随着超重力因子的增大，RPB 中溶液得到充分混合<sup>[11]</sup>，液体被分散为更多的细小液滴，分布更均匀，溶液中间苯二酚更易到达活性炭表面；另一方面，固液相界面的液膜被剪切的更薄，传质阻力降低，促进了活性炭对间苯二酚的吸附<sup>[12]</sup>。因此，41.30 为最优的超重力因子。

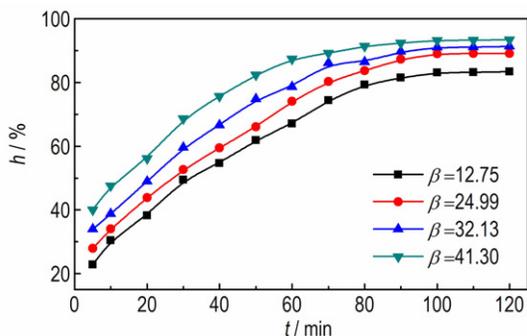


图3 超重力因子对间苯二酚去除率的影响

Fig.3 Effect of supergravity factor on the removal efficiency of resorcinol

### 3.3 初始浓度对间苯二酚去除率的影响

固定液体流量为  $50 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ ，超重力因子为 41.30，pH 为 5，温度为  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ，考察了间苯二酚初始浓度对间苯二酚去除率的影响见图 4。由图 4 可知，间苯二酚去除率随着初始浓度的增大而减小。分析其原因可能为：由于吸附剂质量一定，废水中间苯二酚浓度越高，传质阻力越大，间苯二酚到达活性炭表面的速率减慢，所以间苯二酚去除率越低<sup>[14]</sup>。因此， $900 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  为适宜的初始浓度。

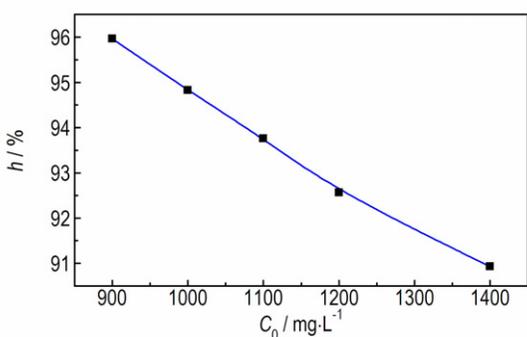


图4 初始浓度对间苯二酚去除率的影响

Fig.4 Effect of initial concentration on the removal efficiency of resorcinol

### 3.4 溶液 pH 对间苯二酚去除率的影响

固定液体流量为  $50 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ ，超重力因子为 41.30，

间苯二酚废水初始浓度为  $900 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，温度为  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ，研究了溶液 pH 对间苯二酚去除率的影响见图 5。由图 5 可知间苯二酚去除率随着 pH 的增大而减小，当 pH 小于 7 时，间苯二酚去除率基本不变；当 pH 值大于 7 时，间苯二酚去除率明显降低。分析其原因可能为：间苯二酚属于弱酸，当 pH 值小于 7 时，间苯二酚在溶液中呈分子状态，当 pH 值大于 7 时，间苯二酚分子转化为间苯二酚盐，增大了溶解能力，此时间苯二酚在活性炭上以脱附为主，导致间苯二酚去除率降低<sup>[15-16]</sup>。因此，选择 5 为最优的 pH 值。

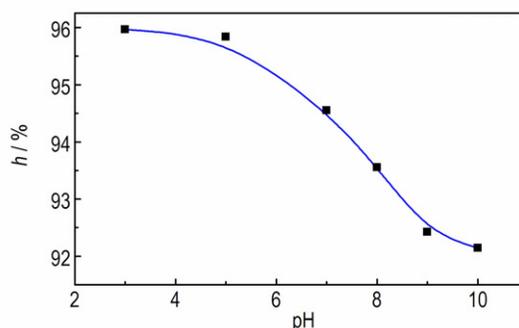


图5 pH 值对间苯二酚去除率的影响

Fig.5 Effect of pH value on the removal efficiency of resorcinol

### 3.5 溶液温度对间苯二酚去除率的影响

固定液体流量为  $50 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ ，超重力因子为 41.30，间苯二酚废水初始浓度为  $900 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，pH 为 5，考察了溶液温度对间苯二酚去除率的影响见图 6。由图 6 可知，当温度从  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  增加到  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  时，间苯二酚去除率从 94.44% 增长到 96.86%，但当吸附达到平衡时，去除率相差不超过 2.42%，说明吸附速率随温度变化不显著，符合物理吸附的特征。分析其原因可能为：吸附为放热反应，降低温度利于吸附，因此， $20 \text{ }^\circ\text{C}$  为最优温度。

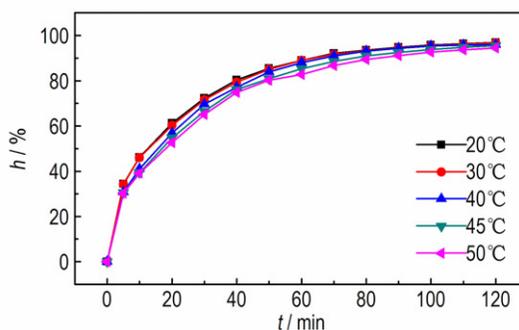


图6 温度对间苯二酚去除率的影响

Fig.6 Effect of temperature on the removal efficiency of resorcinol

综上所述,适宜的操作条件为:液体流量为  $50 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ ,超重力因子为 41.30, pH 值为 5, 温度为  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , 间苯二酚初始浓度为  $900 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 吸附时间为 2 h。

### 3.6 吸附平衡研究

基于图 4, 利用公式 (1) 和 (2) 求得间苯二酚平衡浓度  $C_e$  和平衡吸附量  $q_e$ 。根据 Langmuir<sup>[17]</sup> 和 Freundlich<sup>[17]</sup> 模型利用最小二乘法分别对间苯二酚的吸附平衡数据进行拟合, 拟合图分别为图 7 和图 8。通过比较相关系数  $R^2$  确定超重力场下间苯二酚在活性炭上的等温吸附模型。

Langmuir 模型:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

Freundlich 模型:

$$\ln q_e = \ln k_f + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (4)$$

式中,  $C_e$  是间苯二酚的平衡浓度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $q_e$  是平衡吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $q_m$  是活性炭的饱和吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $b$  为 Langmuir 吸附常数,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $k_f$  和  $n$  均为 Freundlich 等温方程常数。

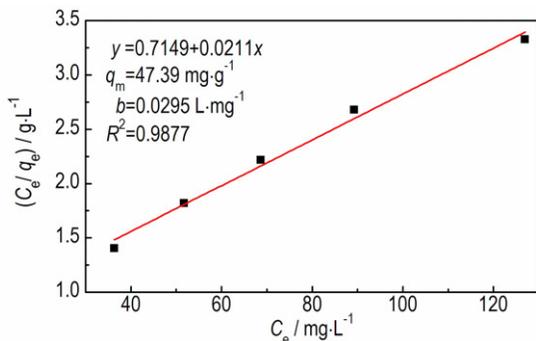


图 7 Langmuir 模型的线性拟合结果

Fig.7 Linear fitting result from Langmuir model

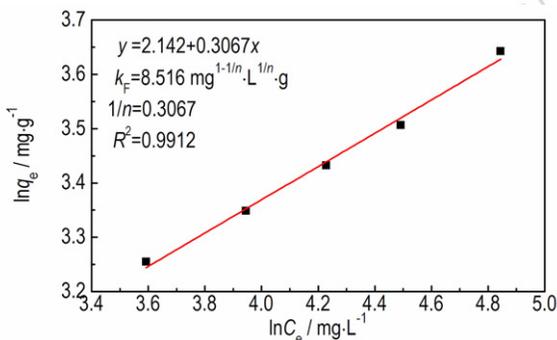


图 8 Freundlich 模型的线性拟合结果

Fig.8 Linear fitting result from Freundlich model

由图 7 和图 8 可知, 吸附平衡数据能很好地符合

Langmuir 和 Freundlich 模型, 由 Freundlich 模型拟合得到的相关系数  $R^2$  优于 Langmuir 模型, 因此, Freundlich 模型能较好的描述超重力场下间苯二酚在活性炭上的吸附行为。通常, Freundlich 模型中,  $1/n$  的数值一般在  $0 \sim 1$  之间, 其值的大小表示浓度对吸附量影响的强弱。  $1/n$  越小, 吸附性能越好,  $0 < 1/n < 0.5$ , 易于吸附,  $1/n$  大于 2 则难于吸附<sup>[6]</sup>。由图 7 可知,  $1/n$  为 0.3067, 小于 0.5, 表明间苯二酚易吸附于活性炭上, 与 Liao 等结论一致<sup>[15]</sup>。分析其原因可能为 Langmuir 模型是一个理想的吸附模型, 它代表了单层表面吸附, 吸附分子彼此没有相互作用下, 吸附达到平衡时的规律, 对于具体体系还需修正。而 Freundlich 模型则是一个经验公式, 应用范围较广<sup>[18]</sup>。因此, 本实验采用 Freundlich 模型来描述超重力场下间苯二酚在活性炭上的吸附行为。

### 3.7 热力学及动力学研究

#### 3.7.1 热力学研究

采用 Vant' Hoff 方程<sup>[19]</sup> 对热力学进行研究:

$$\ln \frac{1}{C_e} = \ln k_0 + \left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (5)$$

式中,  $C_e$  为平衡浓度,  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $\Delta H$  为等量吸附焓变,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $T$  为试验温度,  $\text{K}$ ;  $k_0$  为 Van't Hoff 方程常数。根据图 6 所得的数据, 以  $\ln(1/C_e)$  对  $1/T$  作图, 得  $\Delta H$  值为  $-14.65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 小于 0, 说明此吸附过程为放热过程, 低温有利于吸附。吸附过程中吸附热为  $14.65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 介于物理吸附热  $2.1 \sim 20.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ <sup>[20]</sup>, 吸附热不高, 说明超重力场下活性炭吸附间苯二酚以物理吸附或表面吸附为主(范德华力等)。

#### 3.7.2 动力学研究

在上述适宜条件下, 研究了活性炭在固定床、磁力搅拌器与 RPB 中对间苯二酚去除率的影响, 结果如图 9。

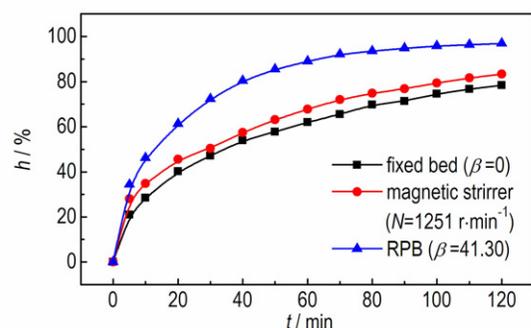


图 9 不同反应器对间苯二酚去除率的影响

Fig.9 Effect of different reactors on the removal efficiency of resorcinol

由图 9 可知,相同操作条件下,RPB、磁力搅拌器、传统固定床中,间苯二酚的去除率分别为 96.86%、83.3%和 78.31%,RPB 较传统固定床和磁力搅拌吸附法而言,去除率分别提高了约 20%和 14%。

采用准一级<sup>[21]</sup>、准二级<sup>[22]</sup>进行动力学研究:

准一级动力学模型:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (6)$$

准二级动力学模型:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

式中, $q_t$ 和  $q_e$ 分别为  $t$ 时刻和平衡态的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $k_1$ 为一级吸附速率常数, $\text{min}^{-1}$ ;  $k_2$ 为二级吸附速率常数, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

基于图 9 数据,分别采用准一级<sup>[21]</sup>、准二级<sup>[22]</sup>动

力学模型对其进行线性拟合,即分别考察  $\ln(q_e - q_t)$ 、 $t/q_t$ 随  $t$ 的变化,并根据斜率求得  $k_1$ 、 $k_2$ 值,拟合结果列于表 1。

由表 1 可知,三种反应器的准二级模型的线性相关系数  $R^2$ 均高于准一级,说明实验和准二级动力学模型能较好地吻合。由表 1 中拟合出的准二级动力学方程得 RPB、磁力搅拌器和传统固定床的吸附速率常数  $k_2$ 分别为  $2.576 \times 10^{-3}$ 、 $1.584 \times 10^{-3}$ 、 $1.823 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ,RPB 中  $k_2$ 是传统的固定床与磁力搅拌器的 1.626 和 1.413 倍,说明超重力场的存在强化了液固之间的传质,利于吸附的进行。分析其原因可能为:一般来说,准一级模型仅能描述吸附的初始状态,而准二级模型可以预测吸附的整个过程,包括膜扩散及内扩散。因此,采用准二级模型来进行吸附动力学研究。

表 1 适宜操作条件下 RPB 吸附间苯二酚的准一级、准二级模型拟合结果

Table 1 Linear fitting results from the pseudo-first order kinetic model, the pseudo-second order kinetic model of resorcinol adsorption in a RPB under the optimum operation conditions

project	device	equation of linear fitting	$R^2$	adsorption rate constant ( $\text{min}^{-1}$ or $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )
$\ln(q_e - q_t) - t$	fixed bed( $\beta=0$ )	$y = -0.02949x + 3.036$	0.9442	$2.949 \times 10^{-2}$
	magnetic stirrer ( $N=1251 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$y = -0.02958x + 3.025$	0.9540	$2.958 \times 10^{-2}$
	RPB( $\beta=41.30$ )	$y = -0.04254x + 3.153$	0.9922	$4.254 \times 10^{-2}$
$t/q_t - t$	fixed bed( $\beta=0$ )	$y = 0.04016x + 1.018$	0.9894	$1.584 \times 10^{-3}$
	magnetic stirrer ( $N=1251 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$y = 0.03883x + 0.8272$	0.9871	$1.823 \times 10^{-3}$
	RPB( $\beta=41.30$ )	$y = 0.03423x + 0.4549$	0.9990	$2.576 \times 10^{-3}$

为进一步了解吸附过程,采用 Weber-Morris(内扩散)动力学模型<sup>[23]</sup>对图 9 数据进行拟合:

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (8)$$

式中  $q_t$ 为  $t$ 时刻的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $k_p$ 为颗粒内扩散速率常数, $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})^{-1}$ ,  $C$ 为与边界层厚度有关的常数。

将  $q_t$ 对  $t^{1/2}$ 作图,其斜率和截距分别为  $k_p$ 和  $C$ ,拟合结果如图 10。其中,曲线的初始部分代表边界层扩散(膜扩散),之后的部分代表内扩散<sup>[24]</sup>。由图 10 可知,在整个吸附过程中  $q_t - t^{1/2}$ 并不满足线性关系。曲线偏离原点,说明内扩散不是唯一的速率控制步骤,在整个吸附过程中,膜扩散和内扩散占主导地位<sup>[25]</sup>。通过对实验数据分段拟合后发现,吸附初始阶段为膜扩散过程,内扩散为速率控制步骤。即一开始,由于吸附质与吸附剂之间的浓度差大,推动力大,膜扩散速率大,间苯二酚易被活性炭的外表面吸附,吸附速度非常

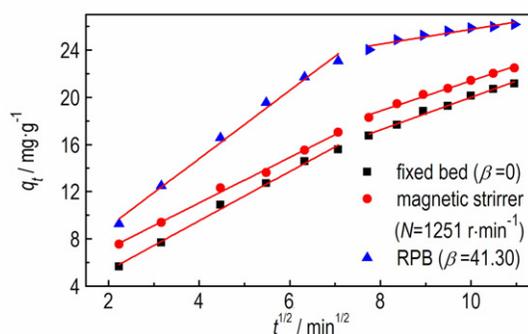


图 10 Weber-Morris 模型线的线性拟合结果

Fig.10 Linear fitting results from Weber-Morris model

快,故内扩散为速率控制步骤。吸附中后期阶段,膜扩散为速率控制步骤。即当外表面的吸附达到饱和时,间苯二酚扩散到活性炭孔中,此时,膜扩散阻力增加,导致膜扩散速率降低,随着溶液中苯二酚浓度的降

低,推动力减小,膜扩散速率越来越低,扩散过程达到平衡阶段。因此后阶段膜扩散为速率控制步骤,符合 Suresh 等<sup>[26]</sup>采用颗粒活性炭吸附间苯二酚的机理研究,且与活性炭吸附间苯二酚符合准二级动力学模型机理相一致。

## 4 结 论

(1) 通过单因素实验得出适宜操作条件:当液体流量为  $50 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ ,超重力因子为 41.30, pH 值为 5,温度为  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,初始浓度为  $900 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,吸附 2 h 后,间苯二酚去除率达到 96.86%。相同操作条件下,较传统固定床和磁力搅拌吸附而言,去除率分别提高了约 20% 和 14%。

(2) 吸附平衡与热力学研究表明:吸附平衡关系主要服从 Freundlich 模型,且吸附过程中吸附热为  $14.65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,即超重力场下,间苯二酚在活性炭上的吸附过程主要为物理吸附过程。

(3) 动力学研究表明,吸附过程主要符合准二级方程,内扩散不是唯一的速率控制步骤。适宜条件下,RPB 吸附法的动力学方程为  $y = -0.04254x + 3.153$ ,吸附速率常数为  $2.576 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ,是相同条件下固定床与磁力搅拌器吸附的 1.626 倍和 1.413 倍,说明超重力强化了液固传质,对吸附有利。

## 参考文献:

- [1] 肖忠良, 胡双启, 吴晓青, 等. 火炸药的安全与环保技术[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2006: 79-86.
- [2] Pardeshi S K, Patil A B. Solar photocatalytic degradation of resorcinol a model endocrine disrupter in water using zinc oxide[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 163(1): 403-409.
- [3] 卞炜, 朱志庆. 超声波降解间苯二酚水溶液研究[J]. *应用化工*, 2006, 35(9): 706-708.  
BIAN Wei, ZHU Zhi-qing. Study on degradation of resorcin aqueous solution by ultrasound[J]. *Applied Chemical Industry*, 2006, 35(9): 706-708.
- [4] Sharma V, Srivastava V C, Kushwaha J P, et al. Studies on biodegradation of resorcinol in sequential batch reactor[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2010, 64(8): 764-768.
- [5] Kumar A, Kumar S, Kumar S. Adsorption of resorcinol and catechol on granular activated carbon: equilibrium and kinetics[J]. *Carbon*, 2003, 41(15): 3015-3025.
- [6] 姜灵彦, 刘蕾, 崔节虎, 等. 粉末活性炭对模拟间苯二酚废水的吸附[J]. *光谱实验室*, 2011, 28(4): 1738-1743.  
JIANG Ling-yan, LIU Lei, CUI Jie-hu, et al. Adsorption of powdered activated carbon on simulate resorcinol wastewater[J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2011, 28(4): 1738-1743.
- [7] Rodrigaez E, Encinas A, Masa F J, et al. Influence of resorcinol chemical oxidation on the removal of resulting organic carbon by activated carbon adsorption[J]. *Chemosphere*, 2008, 70(8): 1366-1374.
- [8] CHANG C F, CHANG C Y, Höll W. Investigating the adsorption of 2-mercaptothiazoline on activated carbon from aqueous systems[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 272(1): 52-58.
- [9] Lin C C, Liu H S. Adsorption in a centrifugal field: Basic dye adsorption by activated carbon[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2000, 39(1): 161-167.
- [10] Lin C C, Chen Y S, Liu H S. Adsorption of dedecane from water in a rotating packed bed[J]. *J Chin Inst Engrs*, 2004, 35(5): 531-538.
- [11] Chang C F, Lee S C. Adsorption behavior of pesticide methomyl on activated carbon in a high gravity rotating packed bed reactor[J]. *Water Research*, 2012, 46(9): 2869-2880.
- [12] Kundu A, Hassan L S, Redzwan G, et al. Application of a rotating packed bed contactor for removal of Direct Red 23 by adsorption[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57(29): 13518-13526.
- [13] Munjal S, Dudukovc M P, Ramachandran P. Mass transfer in rotating packed beds-II. experimental results and comparison with theory and gravity flow[J]. *Chemical Engineering Science*, 1989, 44(10): 2257-2268.
- [14] 武晓娜, 刘有智, 焦纬洲. 旋转填料床中活性炭吸附含酚废水研究[J]. *含能材料*, 2016, 24(5): 509-514.  
WU Xiao-na, LIU You-zhi, JIAO Wei-zhou. Adsorption of phenol on activated carbon in rotating packed bed[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(5): 509-514.
- [15] Liao Q, Sun J, Gao L. The adsorption of resorcinol from water using multi-walled carbon nanotubes[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 2008, 312(2): 160-165.
- [16] Kalavathy M H, Swaroop G, Padmini E, et al. A biosorbent for resorcinol adsorption-isotherm and kinetic studies[J]. *Carbon Letters*, 2009, 10(1): 23-32.
- [17] Richard D, Núñez-M L D, Schweich D. Adsorption of complex phenolic compounds on active charcoal: Adsorption capacity and isotherms[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 148(1): 1-7.
- [18] 王秀芳, 张会平, 肖新颜, 等. 苯酚在竹炭上的吸附平衡和动力学研究[J]. *功能材料*, 2005, 36(5): 746-749.  
WANG Xiu-fang, ZHANG Hui-ping, XIAO Xin-yan, et al. Adsorption equilibrium and dynamics of phenol on bamboo charcoals[J]. *Functional Materials*, 2005, 36(5): 746-749.
- [19] Garcia R A, Cotouelo M L M, Rodriguez J J. Equilibrium study of single solute adsorption of anionic surfactants with polymeric XAD resins[J]. *Separation Science and Technology*, 1992, 27(7): 975.
- [20] Suresh S, Srivastava V C, Mishra I M. Isotherm, thermodynamics, desorption, and disposal study for the adsorption of catechol and resorcinol onto granular activated carbon[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2011, 56(4): 70-74.
- [21] Aksu Z. Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modeling[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2001, 7(1): 79-84.
- [22] Ho Y S, Mc K G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. *Process Biochemistry*, 1999, 34(5): 451-465.
- [23] Weber W J, Morris J C. Proceeding of international conference on water pollution symposium[M]. Oxford: Pergamon Press,

- 1962; 231.
- [24] Walker G M, Hansen L, Hanna J A, et al. Kinetics of a reactive dye adsorption onto dolomitic sorbents [J]. *Water Research*, 2003, 37(9): 2081–2089.
- [25] TUNG H H, RICHARD S H. Modeling liquid mass transfer in hi-gee separation process[J]. *Chem Eng Commun*, 1985, 39(1): 147–153.
- [26] Suresh S, Srivastava V C, Mishra I M. Study of catechol and resorcinol adsorption mechanism through granular activated carbon characterization, pH and kinetic study [J]. *Separation Science and Technology*, 2011, 46(11): 1750–1766.

## Adsorption of Resorcinol on Activated Carbon Under Supergravity Field

GUO Fang<sup>1,2</sup>, LIU You-zhi<sup>1,2</sup>, GUO Qiang<sup>1,2</sup>

(1. Research Center of Shanxi Province for High Gravity Chemical Engineering and Technology, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Shanxi Province Key Laboratory of Hige-Oriented Chemical Engineering, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** To solve the problems of large volume and low adsorption rate of traditional adsorption equipment, the resorcinol wastewater was simulated and treated using rotating packed bed (RPB) as adsorption equipment, activated carbon as adsorbent. The effects of supergravity factor, pH value, liquid flow, temperature, and initial resorcinol concentration on the removal efficiency of resorcinol were investigated, and the adsorption isothermal equilibrium line and kinetic data were measured and the comparison with the removal efficiency of resorcinol obtained by fixed bed and magnetic stirrer under appropriate operating conditions were performed. Results show that the adsorption equilibrium relation mainly obeys Freundlich model, the heat of adsorption is  $14.65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . The appropriate operating conditions obtained are: liquid flow of  $50 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ , supergravity factor 41.30, pH=5, temperature  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , initial concentration of wastewater of  $900 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  and adsorption time 2 h. In this case, the removal efficiency of resorcinol reaches 96.86%. Under the same operating conditions, compared with the fixed bed and magnetic stirrers, the removal efficiency by RPB increases by about 20% and 14%, respectively. The adsorption process is mainly consistent with the pseudo-second order kinetic model. The adsorption rate constant of the adsorption process reaches  $2.576 \times 10^{-3}$  which is 1.626 and 1.413 times higher than the conventional adsorption method of the fixed bed and magnetic stirrer, respectively.

**Key words:** supergravity; adsorption; resorcinol; adsorption rate constant

**CLC number:** TJ55; TQ424.1

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.04.009